

## 12 公開特許公報 (A)

昭57—49652

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 75/04

C 08 K 5/13

5/34

5/36

識別記号

C A B

C A B

C A B

庁内整理番号

7016—4 J

43 公開 昭和57年(1982)3月23日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ④ ポリウレタン組成物

② 特 願 昭55—125171

② 出 願 昭55(1980)9月9日

② 発 明 者 中川俊和

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1727

番地

② 発 明 者 野村三郎

八王子市元八王子町3番地の27

50

② 出 願 人 出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1

番1号

② 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリウレタン組成物

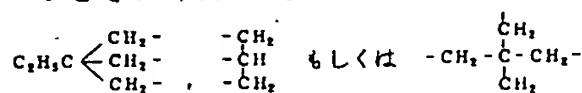
## 2. 特許請求の範囲

1. ポリイソシアネート化合物と活性水素基含有化合物からなるポリウレタンに、(I)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(II)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(III)含硫黄エステル化合物を添加混合してなるポリウレタン組成物。

2. 含硫黄エステル化合物が次式で示されるものである特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン組成物。



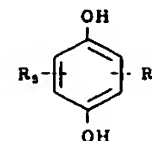
(ただし、 $n=1$  のとき、 $R_1$  は炭素数が8～22のアルキル基、 $R_2$  は  $-CH_2CH_2COOR_3$  ( $R_3$  は炭素数8～22のアルキル基)であり、 $n \geq 2$  のとき、 $R_1$  は  $-CH_2CH_2-$ 、



である。]

3. 活性水素基含有化合物が水酸基、アミノ基カルボキシ基のうちの1種を含有する液状ジエンポリマーあるいはコポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリウレタン組成物。

4. ヒンダードフェノール系酸化防止剤が一般式



(ここで  $R_1$  および  $R_2$  はアルキル基である。)で示されるジアルキル置換ハイドロキノンである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリウレタン組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性、耐候性にすぐれたポリウレタン組成物に関する。

ポリウレタンは光、熱および大気成分に対して不安定であることが一般的である。この不安定性

はポリウレタンの構造からくるものであり、強い変色と機械的性質の大巾な低下をもたらし、その用途は大きく制限されている。このため、ポリウレタンの安定化を目的として、脂肪族ポリアミン、フェノール系などの酸化防止剤；ベンゾフェノンやベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤などを添加する方法が試みられている。しかしながら、これら従来方法による安定化方法では、未だ十分満足しうる効果は得られていない。特に活性水素基含有化合物として、不飽和結合を有する、たとえばジエン系重合体を用いる場合には、安定化効果の点でなお不十分なものであった。しかも、従来の改良技術では、(1)汚染性（基材を着色する）である、(2)安定化剤の組合せにより逆に劣化が促進することがある、(3)アミン系化合物のように毒性を与えるものがある、などの欠点があった。

本発明者らは上記の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の添加剤を併用配合するときすぐれた安定化効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 3 -

たはトリオールとトリレンジイソシアネートの付加反応物、トリメチロールプロパン1モルとトリレンジイソシアネート3モルとの付加反応物があげられる。

次に活性水素基含有化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどの低分子ポリオール；エチレンジアミン、4,4'-メチレン-ビス-2-クロロアニリン、4,4'-メチレン-ビス-2-エチルアニリンなどのアミン化合物または低分子ポリオールもしくはアミン化合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加重合して得られる、たとえばビスフェノールのプロピレンオキシ付加物などのポリエーテルポリオールなどがある。さらにエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの多価アルコールとフタル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸などの多塩

すなわち、本発明はポリイソシアネート化合物と活性水素基含有化合物からなるポリウレタンに、(I)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(II)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(III)含硫黄エステル化合物を添加混合してなる耐熱性、耐候性にすぐれたポリウレタン組成物を提供するものである。

一般にポリウレタンは、ポリイソシアネート化合物と通常はポリヒドロキシ含有化合物とを反応させることによって製造されるもので、弾性体、合成皮革、塗料など多方面に使用されている。

本発明において用いるポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサノフェニレンジイソシアネート、クロロフェニレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、キシリレン-2,2'-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、ポリプロピレングリコールま

- 4 -

基酸との縮合重合物であって末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油、トール油などもあげることができる。また分子末端に水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などの活性水素基を有する液状ゴムがある。

これら液状ゴムとしては、数平均分子量が500~25000の炭素数4~12のジエン重合体、共重合体さらにはこれらジエンモノマーと炭素数2~22の $\alpha$ -オレフィン性付加重合性モノマーとの共重合体がある。具体的には、ポリブタジエンホモポリマー、ポリイソブレンホモポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン- $\alpha$ -オクタデシルアクリレートコポリマーなどがある。

本発明のポリウレタン組成物には反応温度の低下や反応時間の短縮のために反応促進触媒を加えることもできる。その具体例としては、ジブチル

スズジラウレート，オクテル酸スズ，オクテル酸鉛，オクテル酸マンガンなどの有機金属化合物やトリエチレンジアミン，トリ-*n*-ブチルアミンなどのアミン化合物およびこれらの塩がある。

さらに補助成分として補強剤，増量剤，軟化剤，着色剤，帯電防止剤などを配合することができる。補強剤あるいは増量剤としては、カーボンブラック，炭酸カルシウム，微粉ケイ酸，クレー，有機粉末，有機繊維，無機繊維などがあり、これらはポリウレタン組成物の劣化を促進しないものを単独あるいは2以上を組合せて使用する。これらの配合量は組成物100重量部当り500重量部以下とすべきである。500重量部以上では組成物の品質の低下を起させるので好ましくない。

また軟化剤としてはプロセスオイル，アスファルト，石油樹脂，ポリブテンなどがあり、同様に組成物100重量部当り500重量部以下の範囲で用いられる。

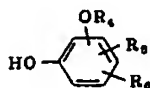
本発明のポリウレタン組成物は、これらポリウレタン中に(I)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤，

- 7 -

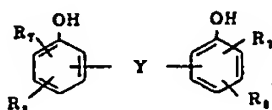
3,5'-ジ-*i*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-3'-*i*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2',4'-ジヒドロキシフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール，2(2',4'-ジヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-4'-オクテルオキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどを例示することができる。

また、(II)ヒンダードフェノール系酸化防止剤とは

一般式(3)



一般式(4)

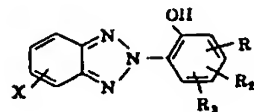


- 9 -

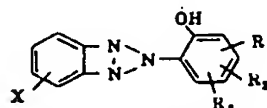
(II)ヒンダードフェノール系酸化防止剤および(III)含硫黄エステル化合物を添加混合してなるものである。

ここにおいて、(I)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とは

一般式(1)



一般式(2)

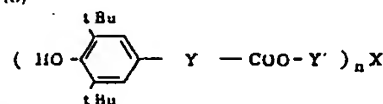


(上記一般式(1)および(2)においてXは水素，ハロゲン，R1，R2，R3は水素，ハロゲン，アルキル基，水酸基，アルコキシ基である。)

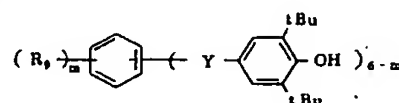
で示される化合物であり、具体的には2(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-*i*-ブチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-*i*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール，2(2'-ヒドロキシ-

- 8 -

一般式(5)



一般式(6)



(上記一般式(3)~(6)においてR4は水素，アルキル基，R5，R6，R7，R8，R9は水素，アルキル基，Xは炭素，窒素，アルキル基，アルキレン基，アルキレンアミン基，Y，Y'はアルキレン基，アルキリデン基，硫黄，nは1~4，mは1~5であり、tBuは*i*-ブチル基である。)

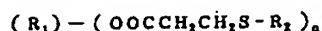
で示される化合物であり、上記一般式(3)の化合物として好ましいものは式R3-OH (R3，R5はアルキル基である。)で示されるジアルキル置換ヒドロキノンである。具体的な化合物として2,5-ジ-*i*-アミルヒドロキノン，2,5-ジ-*i*-ブチルヒドロキノン，2-*i*-ブチルヒドロキノンモノメチルエーテル，5-*i*-ブチルヒド

- 10 -

ロキノンモノメチルエーテル、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)〕メタン、N,N,N-トリス〔 $\beta$ -3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕-プロピオニル〕-トリプロパノールアミン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,2'-メチレン・ビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフエノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフエノール)、2,6-ジ-ステアシル-4-メチルフエノール、 $\alpha$ -オクタデシル- $\beta$ -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフエニルプロピオネート)、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフエノール)、4,4'-メチレン・ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフエノール)などを例示することができる。

次に、(Ⅱ)含硫黄エステル化合物とは

一般式(7)



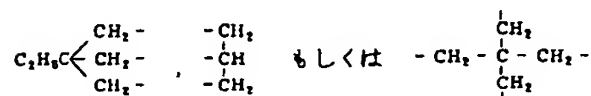
- 11 -

ネート、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -ステアシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラ( $\beta$ -ミリスチルチオプロピオネート)などをあげることができる。

本発明の効果は、上記(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)の3種類の添加剤をそれぞれ単独もしくは2種を併用したとき得られる効果に比してすぐれた相乗効果が認められる。しかも、フェノール系酸化防止剤として最もよく知られているBHT(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフエノール)を添加剤(Ⅱ)として用いても本発明のすぐれた効果を得ることはできない。

次に、これら添加剤の添加量については特に制限はなく、ポリウレタンが使用される条件によって任意に決定される。通常は各添加剤とも0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部の範囲である。添加量がこの範囲より少ない場合には、安定化効果が認め難く、この範囲よりも多くなると得られる製品の強度、伸度などの物性が低下す

(ここで  $n=1$  のとき、 $R_1$  は炭素数が8~22のアルキル基であり、 $R_2$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}_3$  ( $R_3$  は炭素数8~22のアルキル基)であり  $n \geq 2$  のとき、 $R_1$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



である。)

で示される化合物であり、具体的には次のものを例示することができる。すなわち、 $n=1$  の場合にはジオクチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアシルチオジプロピオネート、ジヘキシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートなどをあげることができる。また  $n \geq 2$  の場合には、エチレングリコール-ジ- $\beta$ -オクチルチオプロピオネート、エチレングリコール-ジ- $\beta$ -オクタデシルチオプロピオネート、1,1,1-トリメチロールプロパントリ( $\beta$ -ラウリル)チオプロピオネート、グリセロール-トリ- $\beta$ -ラウリルチオプロピオ

- 12 -

ることがあるので好ましくない。なお、各々の添加剤の添加量は必ずしも均等である必要はなく、原料となるポリイソシアネート化合物や活性水素基含有化合物の種類などによって任意に決定される。同様に各々の添加剤の中の具体的化合物についても任意に選定すればよい。

かくして得られたポリウレタン組成物からなるものは、熱や光あるいは大気成分による黄変・劣化を著しく減少することを可能としたものである。従って、本発明の組成物は弾性成形体、塗料、接着剤、粘着剤、合成皮革、発泡体などにおいて従来制限されていた用途にも適用でき、その利用範囲を著しく拡大するものである。

以下、実施例および比較例により本発明を説明する。

#### 実施例、比較例

末端水酸基含有液状ポリブタジエン(数平均分子量2800、粘度50ポイズ(30℃)、水酸基含有量0.83 meq/g)100重量部に、第1表に示す安定剤を所定量(単位:重量部)添加し、70

～120℃で10～20分間加熱攪拌して安定剤を溶解させた。

次に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート液状変性体ブレポリマー（前記末端水酸基含有液状ポリブタジエンとポリオキシプロピレングリコール（分子量2000）の等量仕込、NCO基含有量：9重量部）38.3重量部とジ- $\alpha$ -ブチルスズジラウレート0.3重量部を加え十分混合攪拌した。この混合物を脱泡後、厚み1mmの金型に流しこみ、70℃で60分間圧縮して硬化物シート（100mm×100mm×1mm）を得た。

得られたシートを70℃で7日間ギヤーオープン中で熱処理試験を行なった。また同時にカーボンアークウェザーメーター（降雨周期120分、降雨時間18分）を用いて500時間の耐候試験を行なった。試験後の試料の黄変度を観察し、その結果を第1表に示す。

なお、実験に用いた試験機は以下のとおりである。

(1) ギヤーオープン……上島製作所製ギヤー式

### 老化試験機

(2) カーボンアークウェザーメーター……スガ試験機製デューサイクルサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター・WEL-SUN-DC

また、熱処理試験および耐候試験における黄変度評価は次のとおりである。

- 1 ……ほとんど無色
- 2 ……やや微黄色
- 3 ……微黄色
- 4 ……やや黄色
- 5 ……黄色
- 6 ……やや茶褐色
- 7 ……茶褐色

- 15 -

第 1 表

	添加剤 (I)	添加剤 (II)	添加剤 (III)	熱処理試験	耐候試験
実施例	1	HBCBT 0.1	DAH 0.25	LTDP 0.25	1 3
	2	HBCBT 0.25	DAH 0.25	LTDP 0.25	1 1
	3	HBCBT 0.1	DAH 0.25	STDP 0.25	1 3
	4	HBCBT 0.1	DAH 0.25	MTDP 0.25	2 3
	5	HBCBT 0.1	DAH 0.25	PETLT 0.25	3 3
	6	HBCBT 0.1	DAH 0.25	PETST 0.25	3 3
	7	HBCBT 0.1	DBH 0.25	LTDP 0.25	1 3
	8	HBCBT 0.1	DBH 0.25	STDP 0.25	1 3
	9	HBBT 0.1	DAH 0.25	LTDP 0.25	1 3
	10	HABT 0.1	DAH 0.25	LTDP 0.25	1 3
	11	HABT 0.1	DAH 0.25	STDP 0.25	2 4
	12	HBBT 0.1	DBH 0.25	LTDP 0.25	1 3
	13	HBBT 0.1	MMBP 0.25	PETLT 0.25	3 5
	14	HBBT 0.1	MMBP 0.25	LTDP 0.25	3 4
比較例	1	—	—	—	7 7
	2	—	DAH 0.6	—	5 7
	3	HBCBT 0.6	—	—	5 7
	4	—	—	LTDP 0.6	5 7
	5	—	—	PETLT 0.6	6 7
	6	HBCBT 0.3	DAH 0.3	—	5 7
	7	—	DAH 0.3	LTDP 0.3	5 7
	8	HBCBT 0.3	—	LTDP 0.3	5 6
	9	HBCBT 0.3	BHT 0.3	—	6 7
	10	HBCBT 0.3	BHT 0.3	LTDP 0.3	5 6

- 16 -

- ・ HBCBT …… 2 (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチルフエニル) 5-クロロベンゾトリアゾール
- ・ HBBT …… 2 (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル) ベンゾトリアゾール
- ・ HABT …… 2 (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- $\alpha$ -アミルフエニル) ベンゾトリアゾール
- ・ DAH …… 2,5-ジ- $\alpha$ -アミルハイドロキノン
- ・ DBH …… 2,5-ジ- $\alpha$ -ブチルハイドロキノン
- ・ MMBP …… 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフエノール)
- ・ BHT …… 2,6-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフエノール
- ・ LTDP …… ジラウリルチオジプロピオネート
- ・ STDP …… ジステアリルチオジプロピオネート
- ・ MTDP …… ジミリスチルチオジプロピオネート
- ・ PETLT …… ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -ラウリルチオプロピオネート)
- ・ PETST …… ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -ステアリルチオプロピオネート)

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 廉 郎